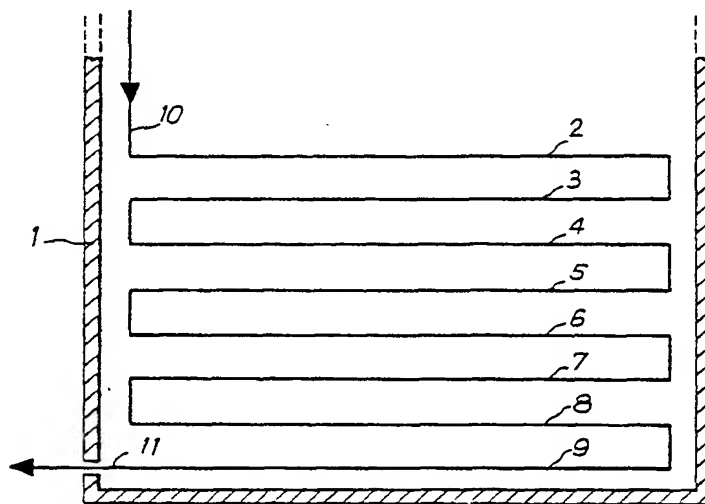




## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :</b> <b>B01J 19/24, 19/28, C07C 17/34</b> <b>C07C 21/06, C10G 9/16</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 92/11931</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 23 juillet 1992 (23.07.92)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR91/01074 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 26 décembre 1991 (26.12.91) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 90/16627 28 décembre 1990 (28.12.90) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> NAPHTA-CHIMIE S.A. (FR/FR); Tour Neptune, La Défense, 20, place de Seine, F-92400 Courbevoie (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> BELLET, Serge (FR/FR); 4, impasse La Fontaine, F-13200 Châteauneuf-les-Martigues (FR). LOUBLIER, Marc (FR/FR); 8, rue des Lauriers, F-13960 Sausset-les-Pins (FR). MARGAIL, Guy (FR/FR); Les Marins, 6, boulevard Pierre-Viard, F-13500 Martigues (FR).		<b>(74) Mandataire:</b> HERARD, Paul; Cabinet Beau de Loménie, 232, avenue du Prado, F-13008 Marseille (FR). <b>(81) Etats désignés:</b> AT (brevet européen), BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
<b>(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING CHEMICALS</b> <b>(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION DE PRODUITS CHIMIQUES</b> <b>(57) Abstract</b> <p>In a method for manufacturing one or more chemicals, a chemical reaction is carried out by circulating one or more reagents inside a tube (2-9) located in the radiation zone of an oven (1). At least a part of the tube is vibrated to limit the deposits of reaction by-products on its inner wall. The tube may be vibrated specifically with a frequency from 500 to 2000 Hertz. A device for implementing the method is also disclosed, and comprises an oven with a thermal radiation body through which at least one tube (2-9) passes and which is fitted with at least one means of excitation capable of vibrating the tube.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un ou plusieurs produits chimiques dans lequel on réalise une réaction chimique en faisant circuler un ou plusieurs réactifs à l'intérieur d'un tube (2-9) disposé dans une zone de radiation d'un four (1). Dans ce procédé, on fait vibrer au moins une partie du tube afin de limiter les dépôts de sous-produits de la réaction sur sa paroi interne. Plus particulièrement, la vibration du tube peut s'effectuer avec une fréquence allant de 50 à 2000 Hertz. L'invention concerne également un dispositif pour réaliser le procédé de l'invention qui est un four comprenant une enceinte thermique de radiation à travers laquelle passe au moins un tube (2-9) et qui est muni d'au moins un moyen d'excitation susceptible de générer une vibration du tube.</p>		



**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	B Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CH	Suisse	KR	République de Corée	SE	Suède
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchecoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark			US	Etats-Unis d'Amérique

## PROCEDE DE FABRICATION DE PRODUITS CHIMIQUES.

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un ou plusieurs produits chimiques comportant une réaction chimique réalisée à l'intérieur d'un tube. La présente invention a également pour objet un dispositif  
5 constitué par un four destiné à la mise en oeuvre de ce procédé.

Il est connu de réaliser des réactions chimiques à haute température par des procédés qui consistent à faire circuler les réactifs dans un tube maintenu à haute  
10 température et qui est disposé à l'intérieur d'une zone de radiation d'un four. Plus particulièrement, pour fabriquer des oléfines, notamment de l'éthylène, du propylène ou de l'isobutène, il est connu de réaliser une réaction de craquage à la vapeur d'eau, d'hydrocarbures liquides ou  
15 gazeux dans des fours dont la température de sortie est généralement comprise entre 750°C et 880°C. Dans ce procédé connu sous le nom de craquage ou de pyrolyse à la vapeur d'eau ou encore sous le nom de vapocraquage, on fait passer à travers la zone de radiation d'un four un mélange  
20 d'hydrocarbures et de vapeur d'eau circulant dans un tube de craquage disposé sous la forme d'un serpentin à l'intérieur de ce four. Toutes ces réactions chimiques sont le plus souvent effectuées dans des fours modernes comprenant en général un dispositif de chauffe constitué de  
25 brûleurs disposés sur la sole et/ou sur les murs internes du four. La puissance thermique de chauffe de ces brûleurs est avantageusement répartie le long du tube de telle sorte que les réactifs de la réaction soient soumis à une température qui augmente le long du tube depuis la  
30 température d'entrée de la zone de radiation jusqu'à la température de sortie de cette zone.

Lorsque le tube est maintenu à haute température, il est important de bien contrôler la température de sa surface externe, dite température de peau. En effet, compte  
35 tenu des contraintes thermiques du tube et du fait que l'on

désire généralement éviter un vieillissement prématuré du tube, on règle la puissance thermique de chauffe des brûleurs de telle sorte que la température de peau mesurée à n'importe quel endroit du tube soit toujours inférieure à  
5 une température de peau limite.

Celle-ci est une caractéristique technique du tube et dépend largement de la durée de vie souhaitée pour le tube ainsi que de la nature du métal ou de l'alliage constituant le tube. Lorsqu'on réalise une réaction de  
10 craquage à la vapeur d'eau d'hydrocarbures, la température de peau limite est en général comprise entre 1050°C et 1110°C.

La plupart des réactions chimiques réalisées dans un tube présentent l'inconvénient majeur de générer des  
15 sous-produits qui se déposent sur la paroi interne du tube. Ainsi en réalisant un procédé de vapocraquage d'hydrocarbures on observe, notamment lorsque la température de craquage est élevée et/ou lorsque le tube de craquage est alimenté suivant un débit important, qu'il se  
20 forme une couche de coke à l'intérieur du tube de craquage et ce, malgré un écoulement turbulent du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau. Les dépôts de sous-produits sont particulièrement gênants, car ils limitent sensiblement les transferts thermiques à travers la paroi  
25 du tube. Aussi afin de maintenir une température de réaction constante, on observe qu'il est nécessaire d'augmenter la puissance thermique délivrée par les brûleurs au fur et à mesure de l'augmentation de l'épaisseur de la couche de sous-produits, ce qui se traduit par une  
30 augmentation de la consommation énergétique du four. D'autre part consécutivement à l'augmentation de la puissance thermique délivrée par les brûleurs on constate une augmentation de la température de peau du tube.

Ce phénomène est particulièrement gênant, car  
35 plus les dépôts de sous-produits augmentent, plus il est

difficile, voire impossible de maintenir une température de  
peau inférieure à la température de peau limite si l'on  
désire réaliser la réaction avec une production et un  
rendement satisfaisants. Dans ces conditions, il est  
5 nécessaire d'arrêter régulièrement la réaction afin de  
procéder à une élimination des dépôts de sous-produits.  
Dans le cas particulier d'une réaction de vapocraquage,  
cette élimination s'effectue par une opération de décokage  
du tube de craquage. Cette opération consiste à faire  
10 circuler un mélange d'air et de vapeur d'eau à l'intérieur  
du tube de craquage qui est maintenu à une température  
suffisante pour pouvoir brûler et éliminer tout le coke  
présent. Dans la pratique, on observe qu'une opération de  
décokage est relativement longue, généralement d'une durée  
15 totale voisine de 24 heures et qu'il est souhaitable de  
décoker un tube selon une fréquence élevée, le plus souvent  
voisine de 2 à 3 mois.

Compte tenu du fait que les réactions chimiques  
sont généralement effectuées dans des installations ayant  
20 une grande taille, les arrêts nécessaires pour éliminer les  
couches de sous-produits à l'intérieur du tube conduisent à  
un manque important de production. Ainsi depuis plusieurs  
années de nombreuses études ont été menées aussi bien en  
laboratoire qu'au stade industriel dans le but de trouver  
25 un procédé permettant de limiter les dépôts de sous-  
produits sur la paroi interne du tube.

Il est connu selon le brevet US 4 368 677 un  
procédé qui permet de prévenir le dépôt de sous-produits  
d'une réaction de combustion, sur la paroi externe d'un  
30 échangeur de chaleur tubulaire disposé dans une chaudière  
et à l'intérieur duquel il y a une circulation d'eau. Selon  
ce procédé on utilise plusieurs courants gazeux pulsés qui  
délivrent à l'intérieur de la chaudière, un gaz chaud, de  
la chaleur et des ondes sonores. En particulier, on utilise  
35 un premier courant gazeux pulsé afin de produire un

combustible constitué de particules ayant une taille uniforme. Par ailleurs, on dirige un second courant gazeux sur la paroi externe de l'échangeur de préférence parallèlement aux tubes constituant l'échangeur, afin d'éviter leur vibration. En conséquence, ce procédé ne peut pas être utilisé pour limiter les dépôts de sous-produits sur la paroi interne d'un tube dans lequel on réalise une réaction chimique.

Il a été maintenant trouvé un procédé de fabrication qui permet notamment de réaliser une réaction chimique à l'intérieur d'un tube disposé dans l'enceinte de radiation d'un four, tout en évitant les inconvénients cités auparavant. En particulier, il permet de limiter les dépôts de sous-produits sur la paroi interne du tube, notamment sans être obligé d'arrêter la réaction chimique et sans modifier son rendement et/ou sa production. Par ailleurs, le procédé de l'invention peut être facilement adapté aux installations industrielles déjà existantes.

La présente invention concerne tout d'abord un procédé de fabrication ou de plusieurs produits chimiques dans lequel on réalise une réaction chimique en faisant circuler un ou plusieurs réactifs à l'intérieur d'un tube disposé dans une zone de radiation d'un four, caractérisé en ce qu'au moins une partie de tube est soumis à une vibration afin de limiter les dépôts de sous-produits de la réaction sur la paroi interne du tube.

Selon le procédé de l'invention, il est essentiel de soumettre le tube à une vibration si l'on désire limiter les dépôts de sous-produits sur sa paroi interne. Pour cela, la vibration du tube a le plus souvent une fréquence comprise entre 50 et 2000 Hertz, de préférence comprise entre 100 et 1000 Hertz.

D'autre part, les meilleurs résultats sont obtenus lorsqu'on génère une vibration transversale du tube. La vibration transversale du tube peut être telle

qu'au moins un point de ce tube vibre avec une amplitude qui représente le déplacement de ce point entre ses deux positions extrêmes, supérieure à  $10^{-6}$  de préférence à  $10^{-4}$  fois le diamètre interne du tube. Toutefois, on préfère  
5 avoir une amplitude de vibration de tous les points du tube pas trop importante afin d'éviter une diminution prématurée des propriétés mécaniques du tube qui peut entraîner sa rupture et/ou la rupture de ses fixations. Par ailleurs, la vibration transversale du tube peut s'effectuer selon l'une  
10 de ses fréquences propres. Dans ce cas, la vibration transversale du tube est caractérisée par une déformation comportant des noeuds de vibration dont l'amplitude de déplacement est nulle et des ventres de vibration dont l'amplitude est maximale. La position des noeuds et des  
15 ventres de vibration peut être changée plusieurs fois au cours du procédé, en choisissant des fréquences propres de vibration différentes.

Selon le procédé de l'invention, la limitation des dépôts de sous-produits sur la paroi interne du tube  
20 peut consister à éviter totalement ou partiellement les dépôts ou encore à éliminer totalement ou partiellement les dépôts déjà existants. La vibration du tube peut être effectuée dans le temps de façon isolée ou de façon intermittente. Dans ce cas, le procédé est plutôt adapté à  
25 une élimination des dépôts existants. La vibration du tube peut également être effectuée d'une façon continue dans ce cas, le procédé est plutôt adapté pour éviter les dépôts.

La vibration du tube peut être provoquée par tout moyen. En particulier, elle peut être provoquée par une  
30 source de vibrations mécaniques. D'autre part, compte tenu qu'en général la zone de radiation ne fonctionne pas sous vide et qu'elle contient un mélange gazeux, la vibration du tube peut également être provoquée par une onde de pression extérieure au tube. Cette onde peut se propager selon une  
35 direction quelconque. En particulier, elle peut se

propager selon une direction parallèle ou sensiblement parallèle au tube ou selon une direction perpendiculaire ou sensiblement perpendiculaire au tube. Par ailleurs, l'onde de pression peut être une onde stationnaire de pression  
5 établie à l'extérieur du tube, dans la zone de radiation. Cette onde stationnaire est caractérisée par le fait qu'il se forme dans la zone de radiation des ventres de pression et des noeuds de pression dont les dispositions dépendent de la longueur de l'onde stationnaire. D'une manière  
10 avantageuse, lorsque la direction de l'onde stationnaire est perpendiculaire à la direction du tube, on choisit une longueur d'onde de façon à ce qu'un ventre de pression, soit à proximité du tube, afin d'augmenter sensiblement l'efficacité du procédé.

15 Etant donné que l'enceinte de radiation du four est munie de brûleurs, le mélange gazeux contenu dans cette enceinte provient en partie des gaz de la combustion réalisée dans les différents brûleurs. D'autre part, selon le procédé de l'invention, pour certaines dispositions des  
20 brûleurs sur les parois de l'enceinte de radiation et/ou pour certaines compositions du combustible alimentant les brûleurs, les vibrations des flammes de ces brûleurs peuvent générer des ondes de pression suffisantes pour faire vibrer le tube de façon à limiter les dépôts de sous-  
25 produits.

La présente invention repose sur la découverte étonnante qu'une vibration du tube permet de limiter considérablement les dépôts de sous-produits sur sa paroi interne, sans pour autant modifier les conditions de la  
30 réaction chimique et notamment son rendement. Par ailleurs, on a constaté avec surprise que la vibration du tube peut être réalisée sans pratiquement aucun vieillissement prématuré de celui-ci et en particulier aucune diminution prématurée de ses propriétés mécaniques. L'avantage du  
35 procédé réside essentiellement en une réduction importante



de la fréquence des opérations d'élimination des dépôts de sous-produits par des moyens différents de ceux mis en oeuvre dans le procédé de l'invention.

Grâce au procédé de l'invention, on peut réaliser  
5 toute réaction chimique habituellement réalisée dans un tube. La réaction peut être effectuée en phase liquide ou en phase gazeuse et les réactifs peuvent circuler à l'intérieur du tube selon un écoulement laminaire ou turbulent et le plus souvent continu. La température de  
10 réaction peut être notamment comprise entre 100 et 900°C et en particulier entre 500 et 850°C.

La réaction chimique peut être une réaction de craquage thermique de différents produits organiques, notamment de dichloro-1,2 éthane en vue d'obtenir du  
15 chlorure de vinyle.

Le procédé est particulièrement adapté au craquage d'un mélange d'eau et d'hydrocarbures, dite réaction de vapocraquage, réalisée dans un tube de craquage disposé dans la zone de radiation d'un four de craquage.  
20 Dans ce cas, pour réaliser le procédé la température de craquage augmente le long du tube de craquage, depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation du four, c'est à dire dans le sens d'écoulement du mélange réactionnel. En particulier, la température de craquage du  
25 mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau est à l'entrée de la zone de radiation du four comprise entre 500°C et 700°C de préférence comprise entre 550°C et 660°C elle est à la sortie de cette zone comprise entre 800°C et 880°C, de préférence comprise entre 810°C et 860°C, l'augmentation de  
30 la température de craquage le long du tube peut être quelconque, uniforme ou telle que décrite dans les brevets français FR-A-2600665 et FR-A-2600667. Par ailleurs, le mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau est, généralement soumis à un préchauffage avant son entrée dans  
35 la zone de radiation du four, ce préchauffage pouvant être

réalisé par tout moyen connu, notamment dans une zone de chauffage par convection du four. Le temps de séjour moyen du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau circulant dans le tube entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est généralement compris entre 300 et 1800 millisecondes, de préférence entre 400 et 1400 millisecondes. La composition du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau, est telle que le rapport pondéral de la quantité d'hydrocarbures à la quantité de vapeur d'eau est compris entre 1 et 10, de préférence compris entre 2 et 6.

Lors du procédé de craquage à la vapeur d'eau, on peut mettre en oeuvre aussi bien des hydrocarbures liquides ou gazeux. Les hydrocarbures liquides peuvent être choisis parmi le naphta constitué d'hydrocarbures comportant environ de 5 à 10 atomes de carbones. Les essences légères constituées d'hydrocarbures comportant environ de 5 à 6 atomes de carbone, le gas oil constitué d'hydrocarbures comportant environ de 8 à 15 atomes de carbone, ainsi que leurs mélanges. Ils peuvent en outre être utilisés en mélange avec des hydrocarbures saturés et insaturés comportant de 3 à 6 atomes de carbone. Les hydrocarbures gazeux peuvent être des alcanes comportant de 2 à 4 atomes de carbone et/ou de méthane et/ou des alcanes comportant de 5 ou 6 atomes de carbone. On peut en particulier, mettre en oeuvre dans le procédé de craquage à la vapeur d'eau du gaz naturel, du gaz de pétrole liquéfié également appelé LPG ou de l'éthane, produit secondaire issu du vaprocraquage d'hydrocarbures liquides tels que le naphta ou le gasoil.

La présente invention concerne également un dispositif permettant la mise en oeuvre du procédé décrit précédemment. Ce dispositif est constitué d'un four comprenant une enceinte thermique de radiation munie de moyens de chauffe constitués par des brûleurs, et à travers laquelle passe au moins un tube, dispositif caractérisé en ce qu'il est muni d'au moins un moyen d'excitation suscep-

tible de générer une vibration d'au moins une partie du tube afin de limiter sur sa paroi interne, les dépôts de sous-produits obtenus lors d'une réaction chimique effectuée à l'intérieur du tube.

- 5 Le dispositif de l'invention doit être constitué d'un four comprenant au moins un tube disposé dans son enceinte thermique de radiation. Le tube a généralement un diamètre interne moyen allant de 20 à 200 mm, de préférence de 30 à 150 mm, une épaisseur allant de 3 à 15 mm et est le
- 10 plus souvent constitué d'une section droite ou de plusieurs sections droites reliées entre elles, notamment par des coudes. Le four est adapté à la réaction chimique réalisée. En particulier, lorsque le procédé est utilisé pour effectuer une réaction de vapocraquage, le four doit être
- 15 un four de vapocraquage qui comprend une enceinte thermique de radiation à travers laquelle, passe au moins un tube de craquage disposé sous la forme d'un serpentin horizontal ou vertical. Ce tube de craquage présente généralement un rapport entre la longueur et le diamètre moyen interne
- 20 compris entre 30 et 1500 et de préférence compris entre 300 et 1000. En particulier, le diamètre moyen interne du tube de craquage est de préférence égal ou supérieur à 100 mm, de telle sorte que le temps de séjour moyen du mélange réactionnel dans le tube de craquage puisse être
- 25 relativement important et que les pertes de charge du mélange circulant dans le tube de craquage puissent être faibles. Toutefois, le diamètre moyen interne et la longueur de tube doivent rester dans des domaines de valeurs compatibles avec les contraintes mécaniques et
- 30 thermiques, auxquelles sont soumis les matériaux constituant le tube de craquage. En particulier, le diamètre moyen interne du tube de craquage ne peut excéder 250 mm environ. D'une manière avantageuse, le tube de craquage peut avoir un diamètre interne variable sur sa
- 35 longueur comme décrit dans les brevets français FR-A-

2600667 et FR-A-2600641. Dans la pratique, le tube de craquage est disposé sous la forme d'un serpentín constitué d'une succession de sections droites reliées entre elles par des coudes.

5 Le moyen d'excitation, du dispositif de l'invention peut être un générateur de vibrations mécaniques, disposé à l'intérieur ou à l'extérieur de la zone de radiation du four et relié au tube par l'intermédiaire d'une liaison mécanique. La source de  
10 vibrations peut être une machine vibrante.

Le moyen d'excitation peut également être un générateur d'ondes de pression et en particulier d'ondes sonores. Dans le cas où on génère des ondes de pression stationnaires, les parois de la zone de radiation doivent  
15 permettre la réflexion des ondes. Le générateur d'ondes de pression peut être une membrane vibrante, telle que celle d'un haut parleur, une sirène ou encore une corne de brume. Le moyen d'excitation peut encore être constitué d'un ou plusieurs brûleurs, chaque brûleur étant équipé d'un moyen  
20 destiné à générer des pulsations du débit de son combustible d'alimentation. Ce moyen générateur de pulsations peut être un obturateur périodique, de la sortie de l'alimentation en combustible actionné à l'aide d'un pot vibrant.

25 Les figures (1) et (2) représentent schématiquement un four de vapocraquage selon deux coupes différentes.

La figure 1 illustre schématiquement selon une coupe longitudinale un four horizontal de vapocraquage, comprenant une enceinte thermique de radiation (1), à tra-  
30 vers laquelle passe un tube de craquage disposé sous la forme d'un serpentín constitué de huit sections droites horizontales reliées entre elles par des coudes, les sections (2) à (9) ont un diamètre interne moyen de 108 mm.  
35 L'entrée et la sortie du tube de craquage dans l'enceinte

thermique de radiation sont respectivement en (10) et (11). Ce four de vapocraquage comprend une enceinte thermique de radiation munie de moyens de chauffe constitués de brûleurs, disposés en rangées sur les murs de l'enceinte.

5 La disposition, le réglage et/ou la taille des brûleurs dans l'enceinte thermique, sont tels que les vibrations des flammes des brûleurs produisent un système d'ondes de pression à l'intérieur de l'enceinte thermique de radiation.

10 La figure 2 représente schématiquement l'enceinte de radiation (1) d'un four de vapocraquage, selon une coupe transversale contenant des brûleurs. Les murs (12) et (13) sont chacun équipés de 5 rangées de brûleurs (14). Seulement un brûleur par rangée est représenté sur la  
15 figure.

L'exemple suivant illustre la présente invention.

#### Exemple 1

On opère dans un four de vapocraquage, tel que  
20 représenté schématiquement à la figure 1, qui comprend une enceinte thermique de radiation (1) en briquetage, constitué par un parallélipipède rectangle dont les dimensions internes sont de 9,75 m pour la longueur, de 1,70 m pour la largeur de 4,85 m pour la hauteur. Dans  
25 l'enceinte (1), on place un tube de craquage en acier réfractaire à base de nickel et de chrome ayant un diamètre interne de 108 mm, une épaisseur de 8 mm et compte tenu de la capacité de l'enceinte et des contraintes thermiques du four, une longueur totale de 80 mètres, comprise entre  
30 l'entrée et la sortie de l'enceinte. Ce tube de craquage est disposé sous la forme d'un serpentín, comprenant huit sections droites horizontales d'égale longueur chacune reliées entre elles par des coudes. Le diamètre interne de ces sections droites est constant et égal à 108 mm.

L'enceinte thermique de radiation du four de vapocraquage est munie de brûleurs disposés sur les murs de l'enceinte suivant cinq rangées horizontales situées à égale distance les unes des autres. La puissance thermique de l'ensemble de ces brûleurs est répartie de façon homogène entre ces cinq rangées.

Tous les brûleurs sont alimentés, d'une part, suivant un débit sensiblement constant de 1750 kg/heure combustible constitué d'un mélange gazeux comprenant en volume 90 % de méthane, et 10 % d'hydrogène et, d'autre part, d'air préchauffé à 100°C en quantité suffisante pour assurer une bonne combustion du mélange gazeux.

Dans ce tube de craquage, on fait circuler un mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau. Les hydrocarbures liquides sont constitués par un naphta de densité 0,717, ayant un intervalle de distillation ASTM 44/165°C et des teneurs pondérales de 32,74 % en paraffines linéaires, de 30,95 % en paraffines ramifiées, de 28,80 % en composés cyclaniques et de 7,51 % en composés aromatiques. La composition du mélange de naphta et de vapeur d'eau mise en oeuvre est telle, que le rapport pondéral de la quantité de naphta à la quantité de vapeur d'eau est de 4. On introduit ainsi dans le tube de craquage le naphta suivant un débit de 3700 kg/h et la vapeur d'eau suivant un débit de 925 kg/h.

La température de craquage du mélange du naphta et de la vapeur d'eau s'élève de 570°C à l'entrée de la zone de radiation du four jusqu'à 810°C à la sortie de cette zone. La pression du mélange est à la sortie du four de 170 kPa. Le temps de séjour moyen de mélange de naphta et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est de 900 millisecondes.

Dans ces conditions, on produit par heure 752 kg d'éthylène, 598 kg de propylène, 102 kg d'isobutène, 157 kg

de butadiène et 186 kg d'éthane et on mesure une température de peau maximum de 990°C.

Durant deux jours, on modifie l'alimentation des brûleurs de façon à les alimenter par 1750 kg/heure d'un  
5 nouveau mélange gazeux comprenant en volume 75 % de méthane et 25 % d'hydrogène. Dans ces nouvelles conditions, la production et le rendement du four ne sont pas modifiés et on observe une vibration du tube de craquage provenant des ondes générées par les vibrations des flammes des brûleurs.  
10 Cette vibration du tube de craquage élimine une partie du coke déposé auparavant sur sa paroi interne ce qui se manifeste, à l'issue des deux jours, par une nouvelles température de peau maximum inférieure à la précédente et voisine de 950°C.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un ou plusieurs produits chimiques dans lequel on réalise une réaction chimique en  
5 faisant circuler un ou plusieurs réactifs à l'intérieur d'un tube disposé dans une zone de radiation d'un four caractérisé en ce qu'au moins une partie du tube est soumis à une vibration, afin de limiter les dépôts de sous-produits de la réaction sur la paroi interne du tube.  
10
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la vibration du tube à une fréquence comprise entre 50 et 2000 Hertz;
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la vibration de tube est transversale.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la vibration du tube est provoquée par une source de  
20 vibrations mécaniques.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la vibration du tube est provoquée par une onde de pression.  
25
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction chimique est une réaction de craquage thermique du dichloro-1,2 éthane.
- 30 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction chimique est une réaction de craquage d'un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau.
8. Dispositif pour effectuer le procédé selon l'une  
35 quelconque des revendications 1 à 7, constitué d'un four



une enceinte thermique de radiation munie de moyens de chauffe constitués par des brûleurs et à travers laquelle passe au moins un tube, dispositif caractérisé en ce qu'il est muni d'au moins un moyen d'excitation susceptible de  
5 générer une vibration d'au moins une partie du tube.

9. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que le moyen d'excitation est un générateur de vibrations mécaniques relié au tube.

10

10. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que le moyen d'excitation est un générateur d'onde de pression.

15 11. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que le four est un four de vapocraquage.

1/1

FIG.1

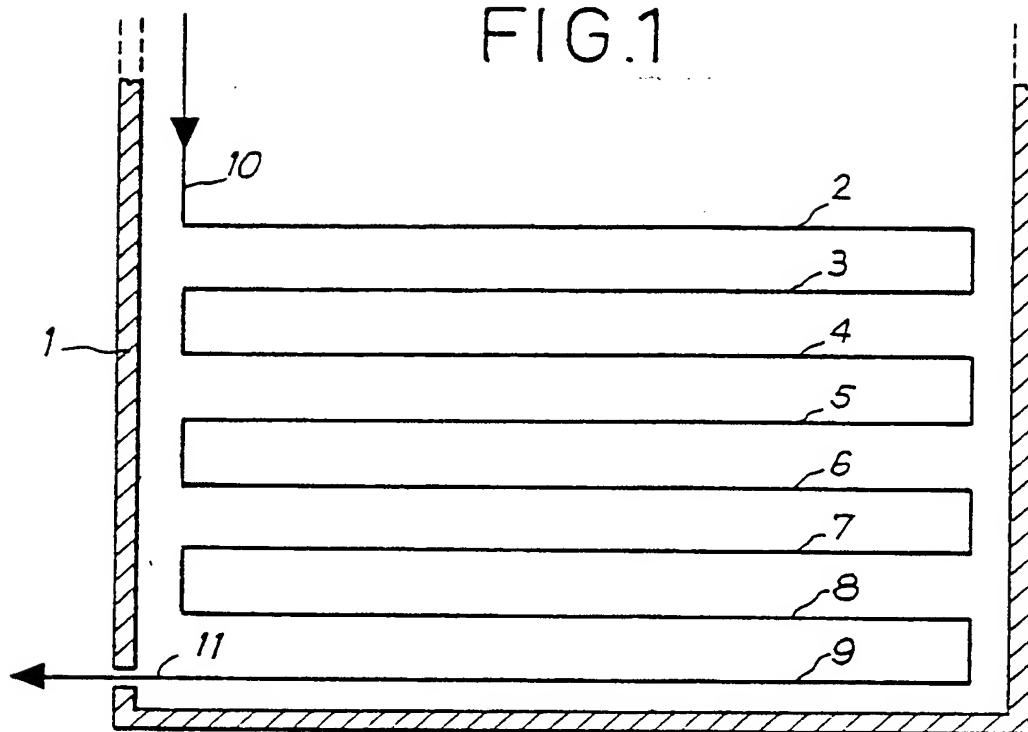
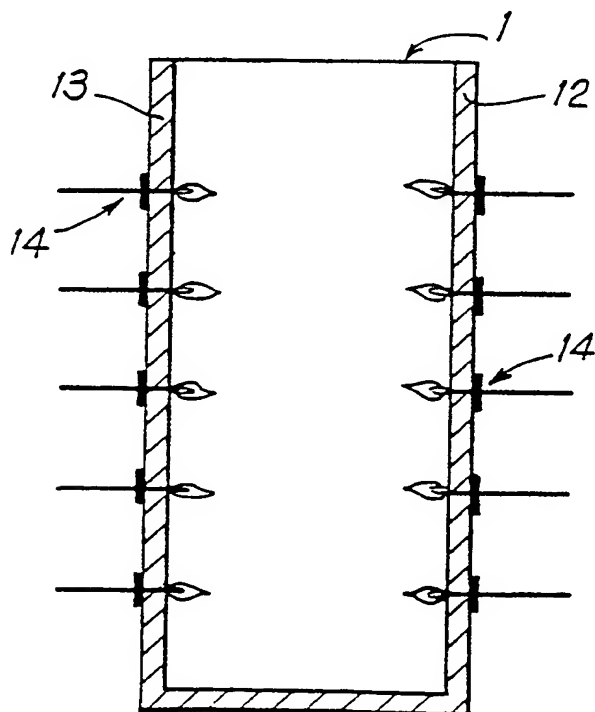


FIG. 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 91/01074

<b>I. CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. <sup>5</sup> B 01 J 19/24; B 01 J 19/28; C 07 C 17/34; C 07 C 21/06; C10G9/16		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. <sup>5</sup>	B 01 J; C 07 C; C 10 G; F 23 J; F 28 G	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*</b>		
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	US, A, 4 271 007 (F. SOUHRADA ET AL.) 2 June 1981, see abstract, see figure 1 see column 1, line 7 - line 18 see column 2, line 21 - column 3, line 7 see column 3, line 26 - line 28 see column 3, line 54 - column 4, line 24 see column 4, line 41 - line 44 see column 5, line 40 - line 59 see column 6, line 29 - line 41	1,8,10
Y	---	6,7,11
Y	FR, A, 2 221 426 (KNAPSACK AG) 11 October 1974, see page 1, line 1 - line 3 see page 5, line 18 - page 6, line 20 see figures 1,2	6
A	---	1,8
Y	FR, A, 2 600 665 (NAPHTACHIMIE SA) 31 December 1987 (cited in the application) see abstract, ./. . .	7,11
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
13 April 1992 (13.04.92)		15 May 1992 (15.05.92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	see page 1, line 1 - line 6 see page 4, line 20 - line 34 see figure 1	1,8
A	US, A, 3 183 967 (M.W. METTENLEITER & ET AL.) 18 May 1965, see column 1, line 10 - line 17 see column 1, line 41 - column 3, line 59, see figure -----	1-4,8,9

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9101074  
SA 55676

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 13/04/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4271007	02-06-81	CA-A- 1123578 EP-A, B 0029701	18-05-82 03-06-81
FR-A-2221426	11-10-74	None	
FR-A-2600665	31-12-87	CA-A- 1256456 EP-A, B 0252355 JP-A- 63066289 US-A- 4777318	27-06-89 13-01-88 24-03-88 11-10-88
US-A-3183967		None	

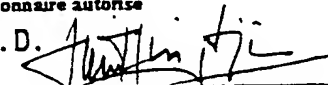
EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale

PCT/FR 91/01074

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB 5 B01J19/24; C10G9/16	B01J19/28;	C07C17/34; C07C21/06
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	B01J ; C07C ; C10G ; F23J F28G	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie <sup>o</sup>	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, <sup>12</sup> des passages pertinents <sup>13</sup>	No. des revendications visées <sup>14</sup>
X	US,A,4 271 007 (F.SOUHRADA ET AL.) 2 Juin 1981 voir résumé voir figure 1 voir colonne 1, ligne 7 - ligne 18 voir colonne 2, ligne 21 - colonne 3, ligne 7 voir colonne 3, ligne 26 - ligne 28 voir colonne 3, ligne 54 - colonne 4, ligne 24 voir colonne 4, ligne 41 - ligne 44 voir colonne 5, ligne 40 - ligne 59 voir colonne 6, ligne 29 - ligne 41	1,8,10
Y	---	6,7,11
Y	FR,A,2 221 426 (KNAPSACK AG) 11 Octobre 1974 voir page 1, ligne 1 - ligne 3 voir page 5, ligne 18 - page 6, ligne 20 voir figures 1,2	6
A	---	1,8
<p><sup>o</sup> Catégories spéciales de documents cités:<sup>11</sup></p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
13 AVRIL 1992	15. 05. 92	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	SIEM T.D. 	

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième série) (Janvier 1985)

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS<sup>14</sup>(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA  
DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie <sup>a</sup>	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire des passages pertinents <sup>17</sup>	No. des revendications visées <sup>18</sup>
Y	FR,A,2 600 665 (NAPHTACHIMIE SA) 31 Décembre 1987 cité dans la demande voir résumé voir page 1, ligne 1 - ligne 6 voir page 4, ligne 20 - ligne 34 voir figure 1	7,11
A	---	1,8
A	US,A,3 183 967 (M.W.METTENLEITER & ET AL.) 18 Mai 1965 voir colonne 1, ligne 10 - ligne 17 voir colonne 1, ligne 41 - colonne 3, ligne 59 voir figure ---	1-4,8,9

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9101074  
SA 55676

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 13/04/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4271007	02-06-81	CA-A- 1123578 EP-A, B 0029701	18-05-82 03-06-81
FR-A-2221426	11-10-74	Aucun	
FR-A-2600665	31-12-87	CA-A- 1256456 EP-A, B 0252355 JP-A- 63066289 US-A- 4777318	27-06-89 13-01-88 24-03-88 11-10-88
US-A-3183967		Aucun	

EPO FORM P0072

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82